

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 41 23 223 A 1

(21) Aktenzeichen: P 41 23 223.2
(22) Anmeldetag: 11. 7. 91
(43) Offenlegungstag: 21. 1. 93

(51) Int. Cl. 5:
C08F 4/04

C 08 F 2/24
C 08 F 293/00
C 08 G 18/78
C 08 G 18/40
C 09 J 153/00
C 09 D 153/00
B 01 F 17/52
C 09 D 7/02
// C08G 18/65,18/69,
18/62,18/61,18/48,
18/42,18/63,C08J
3/03,C08L 53:00,
C08J 3/20,5/18,5/00

(71) Anmelder:
Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Maikowski, M., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ninnemann, D.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 1000 Berlin

(72) Erfinder:
Frings, Rainer B., Dr., 1000 Berlin, DE; Komazaki,
Shigeru, Osaka, JP; Grahe, Gerwald F., Dr., 1000
Berlin, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Herstellung von Azo-Makro-Initiatoren zur Synthese von Block-Copolymeren sowie wässrigen
Block-Copolymer-Dispersionen und -Emulsionen und deren Verwendung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
Block-Copolymeren bzw. ihrer wässrigen Dispersionen und
Emulsionen, wobei Azo-Makro-Initiatoren mit radikalisch
polymerisierbaren Monomeren oder einem Gemisch mehr-
erer radikalisch polymerisierbarer Monomere umgesetzt wer-
den. Die Azo-Makro-Initiatoren erhält man, indem einfache
reaktive Azoverbindungen mit Präpolymeren mit einem
Molekulargewicht zwischen 400 und 20000, die mindestens 2
funktionelle terminale Gruppen aufweisen, z. B. Polyure-
thane oder Polyester, zur Reaktion gebracht werden.
Die erfindungsgemäß hergestellten wässrigen Block-Copoly-
mer-Dispersionen und -Emulsionen sind geeignet für die
Verwendung zur Herstellung von Lacken, Klebstoffen u. ä.

DE 41 23 223 A 1

BEST AVAILABLE COPY

DE 41 23 223 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Azo-Makro-Initiatoren für die Synthese von Block-Copolymeren sowie zur Herstellung von wäßrigen Block-Copolymer-Dispersionen und -Emulsionen und deren Verwendung.

5 Polymere werden aus Monomeren oder auch aus anderen Polymeren durch geeignete Umsetzungen hergestellt. Bei diesen sogenannten Polyreaktionen unterscheidet man nach IUPAC zwischen der Polymerisation und der Polykondensation. Die Polykondensation ist durch einen wiederholten Kondensationsprozeß, in dessen Verlauf einfachere Moleküle abgespalten werden, charakterisiert. Nach diesem Prozeß werden zum Beispiel

10 viele Polyamide aus Diaminen und Dicarbonsäuren unter Abspaltung von Wasser hergestellt.

Bei der Polymerisation dagegen erfolgt eine fortlaufende Addition von Molekülen aneinander, ohne gleichzeitig ein anderes Molekül abzuspalten. Ausgelöst werden diese Reaktionen im allgemeinen durch sogenannte Polymerisationsinitiatoren, die anionischer, kationischer oder radikalischer Natur sein können.

Obwohl die Art der Monomere eine entscheidende Bedeutung für die Wahl des Initiators besitzt, wird doch

15 wenn möglich der radikalischen Polymerisation der Vorzug gegeben.

Auch die Herstellung von Block-Copolymeren erfolgt über radikalische Polymerisation. Einen Überblick über die verschiedenen Synthesemethoden gibt zum Beispiel "Encyclopedia of Engineering Materials, Part A, Polymer Science and Technology, Volume 1, Part 4, Synthesis and Characterization of Block-Copolymers" (Marcel Dekker Inc. 1988). Von den zahlreichen Einzelarbeiten seien besonders die von J. Furukawa (Angew. Makrom. Chem. 1 (1967), 92), S. Nagai (J. Polym. Sci., Part A 24 (1986), 405), J. Piirma (J. Appl. Polym. Sci. 26 (1981), 3103),

20 sowie von B. Hazer (Angew. Makrom. Chem. 129 (1985), 31) erwähnt.

Die nach den beschriebenen Methoden erzeugten Block-Copolymere, insbesonders jene auf Basis von Urethan- und Acrylpolymeren, besitzen herausragende anwendungstechnische Eigenschaften. Bevorzugte Einsatzgebiete sind daher Oberflächenbeschichtungen und Lacke (siehe japanische Offenlegungsschrift Tokkai-Hei-3-74 420).

25 Problematisch bei der Herstellung und Anwendung von Block-Copolymeren ist allerdings die Verwendung von nicht-wäßrigen Lösungsmittelsystemen, die hinsichtlich des Umwelt- und Arbeitsschutzes als problematisch einzuschätzen sind. Aus diesem Grund geht der gegenwärtige Trend hin zum Einsatz wäßriger Polymerdispersionen bzw. -emulsionen.

30 Allerdings wurden bis jetzt nur sehr wenige Synthesemethoden für Block-Copolymere in wäßrigen Dispersion entwickelt. So beschreibt D. Mikulasova (Makrom. Chem. 175 (1974), 2091) eine Methode zur Synthese von Vinyl- und Vinyl-Block-Copolymeren in Emulsion mit langlebigen Radikalen. Ebenso beschreibt I. Piirma (J. Appl. Polym. Sci. 33 (1987), 727) eine Synthese von Vinyl- und Vinyl-Block-Copolymeren in einer zweistufigen Radikalpolymerisation mit Azo- und Peroxoradikalstartern. Block-Copolymere aus Polyvinylchlorid und Polyethylenglykoxid wurden von J. J. Laverty (J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 15 (1977), 2001) und von S. Nagai (Chemistry Express 1 (9), (1986), 543) unter Verwendung von Polyethylenoxid mit Azogruppen synthetisiert. G. Smets (J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 16 (1978), 3077) verwendet zur Synthese von Block-Copolymeren polymere Peroxide als Initiatoren. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang auch eine Emulsionspolymerisation, bei der oberflächenaktive polymere Azoinitiatoren als Emulgatoren dienen (W. Heitz (Makrom. Chem. Rap. Commun. 2 (1981), 83)).

40 Die Emulsions-Block-Copolymere gewinnen auf dem Gebiet der Oberflächenbeschichtungen insbesonders als Lacke eine immer größer werdende Bedeutung, wie dies zum Beispiel JP TOK-KAI-HEI-1-2 54 780, welches die Verwendung von Block-Copolymeren aus Polyethylenglykolen und Polyacrylaten als Lacke beschreibt, deutlich hervorgeht.

45 Dem stark gestiegenen Interesse an Emulsions-Block-Copolymeren kann aber derzeit, wie aus dem bekannten Stand der Technik hervorgeht, noch nicht in befriedigender Weise Rechnung getragen werden, da die Herstellung eine schwierige und aufwendige Verfahrensführung erfordert.

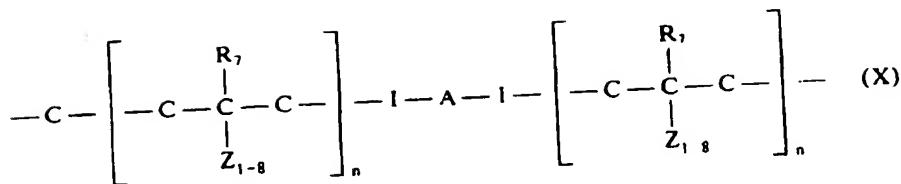
Bisher übliche Verfahrensweisen zur Herstellung der Azo-Makro-Initiatoren als eine Ausgangskomponente zur Herstellung der wäßrigen Dispersionen und Emulsionen von Block-Copolymeren sind dadurch charakterisiert, daß

50 A) alle Komponenten gleichzeitig zugetropft werden, oder
B) isocyanatterminale Polymere aus einem Polymer mit funktionellen Endgruppen durch Reaktion mit einem Diisocyanat hergestellt werden, und dieses dann mit geeigneten stöchiometrischen Mengen eines Azoalkohols reagiert.

55 Es werden Azo-Makro-Initiatoren erhalten, die in ihrem Molekülaufbau wenig einheitlich sind.

Hier setzt die vorliegende Erfindung ein, deren Ziel die Entwicklung eines einfachen Verfahrens zur Herstellung für Azo-Makro-Initiatoren unter Verwendung von reaktiven Azoinitiatoren sowie die Entwicklung einer einfachen und sicheren Methode zur Herstellung von Block-Copolymeren und wäßrigen Dispersionen und Emulsionen von Block-Copolymeren ist.

60 Erfnungsgemäß werden Block-Copolymeren sowie ihre wäßrigen Emulsionen und Dispersionen der allgemeinen Formel X



5

wobei
 Z₁ Esthergruppierungen mit 1–18 C-Atomen im Alkoholrest

10

Z₂ Phenyl- oder Tolylgruppen

Z₃ Nitril-, Cl-, F-Gruppen

Z₄ eine Hydroxyalkylester-Seitengruppe

Z₅ eine –COOH oder –Propylsulfonsäuregruppe

Z₆ eine primäre, sekundäre oder tertiäre Amidgruppe

Z₇ eine –COOR Gruppe mit 1–18 C-Atomen im Rest R

Z₈ eine Glycidylgruppe

darstellen, die für sich allein oder im Gemisch vorhanden sein können

R₇ – H, –CH₃, SO₃[–], –COO[–], Epoxygruppen oder –COOR mit

R = 1–18 C-Atomen, Cl, F und

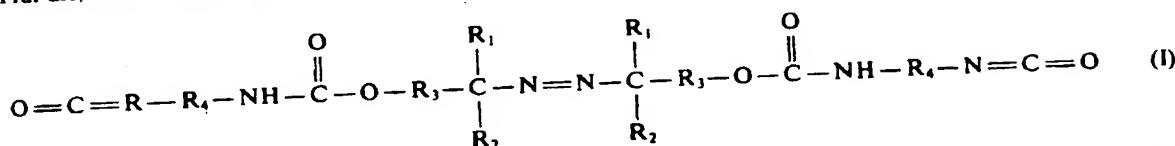
n = die Wiederholungseinheit

bedeuten,
 I für die, bei der Zersetzung der Azoinitiatorgruppen der intermediär gebildeten Verbindung I

15

20

25



30

verbliebenen Molekularbausteine und A für den Azo-Makro-Initiator steht, hergestellt durch Umsetzung eines Azo-Makro-Initiators A mit einem radikalisch polymerisierbaren Monomer oder einem Gemisch mehrerer radikalisch polymerisierbarer Monomere aus den Klassen der Vinyl-, Acryl- und Methacryl-Verbindungen, im Gemisch oder mit einem geeigneten Lösungsmittel verdünnt.

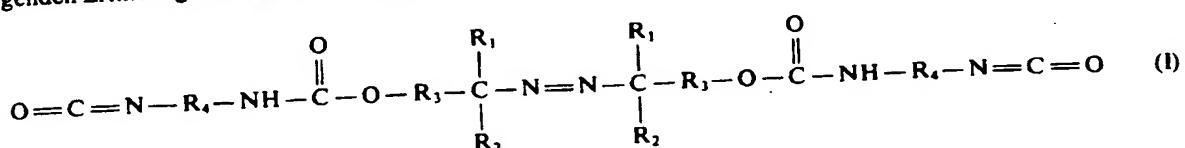
35

Bei den vinylogen Monomeren handelt es sich vorwiegend um vinylogre Carbonsäuren und deren Derivaten, wie z. B. Methacrylsäure und deren Ester mit 1–18 C-Atomen in der Seitenkette. Es wird einmal die Block-Copolymerisation in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt und nach abgeschlossener Block-Polymerisation die Polymerlösung gegebenenfalls unter gleichzeitiger Entfernung des Lösemittels und unter Verwendung von Dispergierhilfsmitteln und Emulgatoren in Wasser dispergiert. Bei der zweiten Variante wird der lösemittelfreie Azo-Makro-Initiator gegebenenfalls unter Mithilfe geringer Mengen organischer Lösungsmittel, mit geeigneten Emulgatoren oder Emulgatormischungen in Wasser dispergiert und das radikalisch polymerisierbare Monomer bzw. Mischungen solcher Monomeren bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise zwischen 50°–100°C, durch den dispergierten Azo-Makro-Initiator zu Block-Copolymer-Emulsionen polymerisiert.

40

Die für die Herstellung wässriger Dispersionen und Emulsionen von Block-Copolymeren gemäß der vorliegenden Erfindung benötigten Azo-Makro-Initiatoren werden aus einer Azoverbindung der Formel I

45



50

55

wobei

R₁ –CH₃

R₂ –CN; –CH₃

R₃ –CONHCH₂CH₂; –(CH₂)_{1–2}–CONHC(RR')CH₂– mit R,R' = –CH₃ –CH₂OH und

R₄ lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Reste mit 2–100

60

Kohlenstoffatomen,

bedeuten, sowie einem geeigneten Präpolymeren erhalten.

Als besonders zweckmäßig haben sich hierzu Präpolymere mit mindestens zwei funktionellen terminalen Gruppen, wie z. B. Hydroxyl-, Thiol-, Amino- oder Säuregruppen erwiesen, wobei die Präpolymere aus der Reihe der Polyurethane, Polyacrylate bzw. -methacrylate, Polyester, Polybutadiene, Aminopropyldimethylpolymethylsiloxane, Polydimethylsiloxancarbinole, Polyether, Polyepoxide, Polylactone, Polycarbonate, Polyamide usw. stammen können. Ihr Molekulargewicht sollte zwischen 400 und 20 000 liegen, vorzugsweise zwischen 1000 und 10 000.

65

Die Umsetzung erfolgt bei Temperaturen von 0°–60°C, vorteilhaft von 20°–50°C. Diese Methode ist

einfacher gegenüber der durch den Stand der Technik bekannte Methode unter Verwendung eines azogruppenhaltigen Säurechlorids.

Eine gegebenenfalls notwendige Molekulargewichtserhöhung der Azo-Makro-Initiatoren lässt sich durch den Zusatz von weiterem Diisocyanat oder mit Kettenverlängerern aus der Klasse der aliphatischen Diamine, Dialkohole und Hydrazin in geeigneten stöchiometrischen Verhältnissen, bezogen auf das hydroxyl- oder aminogruppenhaltige Präpolymer und das Azodiisocyanat verwirklichen.

Die niedermolekularen Azoinitiatoren der Formel I werden durch Umsetzung einer Azoverbindung, die über Hydroxygruppen verfügt und einem Diisocyanat erhalten.

Als Azoverbindungen, die über eine oder mehrere Azogruppen sowie über zwei oder mehrere Hydroxygruppen verfügen müssen, eignen sich zum Beispiel Azobiscyanopropanol, Azobiscyano-n-butanol, Azobismethyl-N-hydroxyethylpropionamid und Azoamidopolalkohole, wie sie beispielsweise von Wako Pure Chemical Industries, Osaka, Japan hergestellt werden.

Als Diisocyanate sind besonders aliphatische und aromatische Isocyanate geeignet, die über mindestens zwei Isocyanatgruppen verfügen. Diese Voraussetzung wird z. B. von Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, Tolylen-diisocyanat, Xylen-diisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, 1,3-Bis(Diisocyanatomethyl)cyclohexan, Tetramethylendiisocyanat, Trimethylcyclohexyldiisocyanat, Methylcyclohexan-2,4-diisocyanat, Methylcyclohexan-2,6-diisocyanat, 4,4-Methylenbis-(cyclohexylisocyanat) und Polyisocyanate, aufgebaut aus den erwähnten Diisocyanaten, Polyolen, Polyester und Polyaminen erfüllt.

Geeignete Lösungsmittel für die Herstellung der erfundungsgemäßen niedermolekularen Azoinitiatoren und Azo-Makro-Initiatoren sind Aromaten wie z. B. Toluol und Xylool. Ebenso geeignet sind Ketone wie Aceton, 2-Butanon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon. Darüber hinaus eignen sich auch Ester wie Essigsäuremethylester und Essigsäureethylester, ebenso stickstoffhaltige Lösungsmittel wie zum Beispiel N-Methylpyrrolidon oder N,N-Dimethylformamid, sowie auch radikalisch polymerisierbare Monomere.

Als Katalysatoren kann man Zinnverbindungen wie Dibutylzinnlaurat und Amine wie DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) und DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) und deren Gemische in typischen Konzentrationen von 0,05 bis 2,0 Gewichtsprozenten bezogen auf die reaktiven Bestandteile einsetzen.

Die für die Herstellung wäßriger Block-Copolymer-Dispersionen benötigten Azo-Makro-Initiatoren sollten Molekulargewichte von 1500 bis 60 000, vorzugsweise von 2000 bis 45 000 besitzen. Liegt das Molekulargewicht unter 1500 ist der Gehalt an Azogruppen im Polymer zu niedrig und der Umsatz der Monomere wird zu gering. Liegt dagegen das Molekulargewicht über 60 000 nimmt die Löslichkeit des Azo-Makro-Initiator in Lösungsmitteln sowie in den Monomeren drastisch ab.

Das erfundungsgemäße Verfahren zur Herstellung wäßriger Block-Copolymer-Dispersionen sieht vor, daß zunächst Block-Copolymere in geeigneten Lösungsmitteln, ähnlich wie von J. Furakawa (Angew. Makrom. Chem. 1 (1967), 92) beschrieben, hergestellt werden. Dabei kann sich das Verhältnis von Azopolymer zu Vinylpolymer von 2 : 98 bis 95 : 5 (jeweils Gewichtsteile), vorzugsweise von 5 : 95 bis 50 : 50 (jeweils Gewichtsteile) erstrecken. Es kann auch mehr als ein Azo-Makro-Initiator eingesetzt werden.

Nach der Polymerisation in einem Lösungsmittel wird dieses erfundungsgemäß gegen Wasser ausgetauscht. Von Vorteil bei der Polymerisation sind daher wasserlösliche Lösungsmittel, wobei sich vor allem Ketone wie Aceton, 2-Butanon und Methylisobutylketon aber auch Alkohole wie Methanol, Ethanol und tert.-Butanol als besonders günstig erwiesen haben. Darüber hinaus können auch einige mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft sind Lösungsmittel, die mit Wasser ein niedrig siedendes Azeotrop bilden.

Bei den erfundungsgemäß einsetzbaren Monomeren handelt es sich vor allem um Acrylate und Methacrylate wie zum Beispiel Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, 2-Ethyl hexyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)-acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat und Benzyl(meth)acrylat, daneben aber auch (Meth)acrylamid und N-Methoxymethyl(meth)acrylamid. Ebenso einsetzbar sind aromatische Monomere wie Styrol, α-Methylstyrol und Vinyltoluol. Darüber hinaus eignen sich aber auch aliphatische Vinylmonomere wie Vinylacetat und "Veova" (aliphatischer Vinylester, Shell). Ebenso einsetzbar sind auch Vinylmonomere, die über funktionelle Gruppen wie zum Beispiel Hydroxygruppen, verfügen. Hierzu gehören Hydroxethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat und Hydroxybutyl(meth)acrylat. Aber auch nitrilgruppenhaltige Monomere wie zum Beispiel (Meth)acrylnitril, sind geeignet. Im Sinne der Erfindung verwendbare Monomere können auch Epoxygruppen tragen wie Glycidyl(meth)acrylat und Methylglycidyl(meth)acrylat. Sie können aber auch Ester von ungesättigten Carbonsäuren mit C₁–C₁₈-Alkoholen sein wie zum Beispiel Maleinsäureester und Fumarsäureester. Auch halogenierte Monomere wie Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen können verwendet werden. Die Monomere können allein oder in Mischung verwendet werden.

Bei der Polymerisation müssen Monomere mit Säurefunktionen wie (Meth)acrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure eingesetzt werden, um eine gewisse Dispergierbarkeit des Polymers zu gewährleisten. Die Säurezahl sollte dabei zwischen 5 und 200, vorzugsweise zwischen 10 und 150 liegen. Ist die Säurezahl niedriger als 10, so ist ein Dispergieren der Block-Copolymere nicht mehr möglich, während bei einer Säurezahl von mehr als 30 das Block-Copolymer wasserlöslich ist.

Die Polymerisationstemperatur sollte zwischen 50°C und 140°C liegen. Um eine vollständige Polymerisation zu erzielen sollte die Reaktionsdauer zwischen 5 und 24 Stunden liegen, wobei aber unter Umständen auch kürzere oder längere Reaktionszeiten gewählt werden können.

Als Initiatoren werden die obengenannten Azo-Makro-Initiatoren eingesetzt, aber auch andere Azoverbindungen oder Peroxide können gegebenenfalls zusätzlich verwendet werden.

Zur Regelung des Molekulargewichts eignen sich Verbindungen wie Phenole und Allylverbindungen. Die Herstellung der Block-Copolymere kann sowohl als Eintopf-Verfahren erfolgen, wobei Azo-Makro-Initiator und ungesättigtes Monomer in einem Lösungsmittel erhitzt werden, oder aber eine der beiden reaktiven

Komponenten wird der Lösung der anderen Komponente bei Polymerisationstemperatur zugetropft.

Nach Abschluß der Polymerisationsreaktion wird zur Polymerlösung Amin zugefügt, wobei die Aminmenge etwas größer gewählt wird als der Äquivalentmenge der Säuregruppen des Polymers entspricht. Geeignet sind insbesonders flüchtige Amine wie wäßrige Ammoniaklösung, Trimethylamin oder ähnliche Verbindungen. Die aminhaltige Polymerlösung wird dann gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von zusätzlichen Dispergierhilfsmitteln und Emulgatoren in Wasser dispergiert oder in Wasser gelöst und gegebenenfalls das Lösungsmittel durch geeignete Verfahren entfernt.

Anstelle der säuregruppenhaltigen Monomere können bei der Polymerisation auch Monomere eingesetzt werden, die Amingruppen enthalten, wie z. B. Dimethylaminoethyl(meth)acrylat und Dimethylaminopropyl(meth)acrylat. Die Aminzahl sollte dabei zwischen 5 und 200, vorzugsweise zwischen 10 und 150 liegen.

Nach Abschluß der Polymerisationsreaktion wird zur Polymerlösung Säure zugefügt, wobei die Säuremenge etwas größer gewählt wird als der Äquivalentmenge der Amingruppen des Polymers entspricht. Geeignet sind z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Armeisensäure, Propionsäure, Milchsäure etc.

Die zugesetzte Wassermenge sollte so groß sein, daß eine azeotrope Destillation des Lösungsmittels aus der Reaktionsmischung vollständig entfernt. Der Festkörpergehalt der Dispersion sollte bei 10 bis 80, vorzugsweise zwischen 20 und 50 Gewichts-% liegen.

Zur Herstellung wäßriger Block-Copolymer-Emulsionen wird zuerst eine Lösung des Azo-Makro-Initiators in Vinylmonomeren in Wasser unter Zugabe von Dispergierhilfsmitteln, wie Emulgatoren oder Schutzkolloiden, emulgiert. Die Lösung des Azo-Makro-Initiators im Vinylmonomeren kann zusätzlich auch ein Lösungsmittel enthalten, welches mit Wasser nicht mischbar sein sollte. Aber auch geringe Mengen eines wasserlöslichen Lösungsmittels führen noch nicht zu nennenswerten Störungen.

Der Azo-Makro-Initiator kann entweder in der gesamten gewünschten Menge der Vinylmonomeren gelöst sein oder nur in einem kleinen Teil, wobei dann das restliche Monomer während der Polymerisation stetig zugetropft wird.

Die Emulgatoren können sowohl anionisch, kationisch und nichtionogen sein. Besonders geeignet sind Natriumdodecylbenzolsulfonat, Nonylphenylpolyethersulfat, Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylenlaurylphenylether, Polyoxyethylen-Polyoxypropylene-Block-Copolymere, Cetyltrimethylammoniumbromid und Laurylpseudiniumchlorid. Die gleichzeitige Verwendung von zwei oder mehreren Emulgatoren ist möglich.

Als Dispergierhilfsmittel eignen sich wäßrige Oligomere und wasserlösliche Polymere wie Polyvinylalkohol oder Hydroxyethylcellulose. Die Dispergierhilfsmittel können mit den Emulgatoren zusammen verwendet werden.

Die Menge der eingesetzten Emulgatoren und Dispergierhilfsmittel sollte unter 10%, vorzugsweise unter 5% bezogen auf die Gesamtmenge an Azo-Makro-Initiator und Monomer liegen.

Das Verhältnis von Azo-Makro-Initiator zu Vinylmonomer kann 2 : 98 bis 95 : 5 Gewichtsteile, vorzugsweise 5 : 95 bis 50 : 50 Gewichtsteile betragen. Es können mehr als ein Azo-Makro-Initiator verwendet werden.

Als Vinylmonomere eignen sich Monomere auf Acrylat- und Methacrylatbasis wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat und Benzyl(meth)acrylat. Ebenso geeignet sind aromatische Monomere wie Styrol, α -Methylstyrol und Vinyltoluol. Verwendet werden können auch Monomere mit Amidgruppen wie (Meth)acrylamid und N-Methoxymethyl(meth)acrylamid, aliphatische Vinylmonomere wie Vinylacetat und "Veova" (aliphatischer Vinylester, Shell), Vinylmonomere mit Hydroxygruppen wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat und Hydroxybutyl(meth)acrylat, Monomere mit Nitrilgruppen wie (Meth)acrylnitril, Vinylmonomere mit Epoxidgruppen wie Glycidyl(meth)acrylat, Methylglycidyl(meth)acrylat, Vinyldiester wie Maleinsäureester und Fumarsäureester, bei denen die Carbonsäurefunktion mit einem C₁—C₁₈-Alkohol verestert wurde, halogenhaltige Monomere wie Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen und auch Vinylmonomere mit Säurefunktionen wie (Meth)acrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure.

Die Polymerisationstemperaturen bei der oben beschriebenen Emulsionspolymerisation sollten zwischen 65°C bis 95°C liegen. Niedrigere Temperaturen setzen die Reaktionsgeschwindigkeit merklich herab, höhere Temperaturen zersetzen die Micellen der Emulsion.

Um eine vollständige Abreaktion der Monomeren zu gewährleisten, sollte die Reaktionszeit zwischen 5 und 24 Stunden betragen. Es können aber auch kürzere oder längere Reaktionszeiten gewählt werden.

Als Initiatoren können gegebenenfalls neben den obengenannten Azo-Makro-Initiatoren auch zusätzlich andere Azo- und/oder Peroxoverbindungen eingesetzt werden.

Nach vollständiger Umsetzung der Azogruppen und des Vinylmonomeren erhält man eine stabile wäßrige Emulsion bzw. Dispersion von Block-Copolymeren, wobei der Festkörpergehalt dieser Emulsionen bzw. Dispersionen zwischen 10 und 80, vorzugsweise zwischen 20 und 50 Gew.-% liegt.

Zur Regulierung des Molekulargewichts dienen kettenabbrechende Substanzen wie Phenole und Allylverbindungen.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von wäßrigen Block-Copolymer-Systemen bestehen in der schonenden und einfachen Herstellung der zur Azo-Makro-Initiator-Synthese benötigten Azoinitiatoren durch eine einfache Additionsreaktion ohne Nebenprodukte bei unter der Zersetzungstemperatur der Azogruppe liegenden Temperaturen. Dies ist ein bedeutender Fortschritt gegenüber den bisher bekannten Synthesen aus Azodisäurechloriden.

Präpolymere zur Herstellung von Azo-Makro-Initiatoren sind in allen gewünschten Zusammensetzungen und Molekulargewichten einfach herzustellen oder kommerziell erhältlich, und lassen sich mit den erfindungsgemäßen Azoinitiatoren besonders schonend in einer einfachen Additionsmethode ohne Nebenprodukte koppeln.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten wäßrigen Block-Copolymer-Dispersionen und -Emulsionen zeichnen sich durch einen geringen Gehalt an flüchtigen organischen Lösungsmitteln aus, was ihre

Verwendung u. a. für die Herstellung von Lacken, Filmen, Folien, Dispergierhilfsmittel für Lacke und Farben, Verträglichkeitsverbesserern für Polymermischungen und Klebstoffen besonders umweltfreundlich macht.

Aus den erfundungsgemäßen Azo-Makro-Initiatoren lassen sich auch Block-Copolymere herstellen, die sich durch anionische Polymerisation nicht herstellen lassen, wie beispielsweise Poly(butadien-*b*-methylmethacrylat).

Die erfundungsgemäßen Verfahren erlauben die einfache Kupplung von OH- oder NH-terminalen Präpoly-

meren der unterschiedlichsten Polymerarten mit beliebigen Vinylmonomeren und deren Gemischen.

Die Kopplung des radikalisch zu polymerisierenden Polymerblocks kann in Form der besonders einfachen Emulsionspolymerisation erfolgen, wobei sich das entstandene Block-Copolymer durch bekannte und einfache Verfahren in Masse isolieren und dann durch geeignete Formgebungsverfahren zu Folien, Filmen oder Form-

körpern weiterverarbeiten lässt.

10 Die Erfindung soll nachfolgend an Beispielen erläutert werden.

Herstellung des Azoinitiators nach Formel I

Beispiel 1

15 10,3 Gew.-Teile (52,5 mmol-equiv.) 2,2'-Azobis(2-(hydroxymethyl)-propionitril) wurden zu einer Lösung von 23,4 Gew.-Teilen (105 mmol-equiv.) Isophorondiisocyanat (IPDI), 50,4 Gew.-Teile Methylethylketon (MEK) und 0,17 Gew.-Teile Dibutylzinnidlaurat (DBTDL) gegeben und bei 30°C gerührt. Nach 2 Stunden Röhren wurde die Lösung klar und der NCO-Gehalt war auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes gesunken.

Beispiel 2

20 25 2,74 Gew.-Teile (9,49 mmol-equiv.) 2,2'-Azobis(2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-propionamid) wurden zu einer Lösung von 4,22 Gew.-Teilen (19,0 mmol-equiv.) IPDI, 4,64 Gew.-Teilen MEK und 0,015 Gew.-Teilen DBTDL gegeben und auf 35°C erwärmt. Nach 2 Stunden Röhren wurde die Lösung klar und der NCO-Gehalt war auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes gesunken.

Beispiel 3

30 35 2,67 Gew.-Teile (13,6 mmol-equiv.) 2,2'-Azobis(2-(hydroxymethyl)-propionitril) wurden zu einer Lösung von 4,58 Gew.-Teilen (27,2 mmol-equiv.) HMDI, 29,0 Gew.-Teilen 1,4-Dioxan und 0,036 Gew.-Teilen DBTDL gegeben und zum Sieden erhitzt. Nach 2 Stunden Röhren wurde die Lösung klar und der NCO-Gehalt war auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes gesunken.

Herstellung der Azo-Makro-Initiatoren

Beispiel 4

40 Zu 84,17 Gew.-Teilen (52,5 mmol-equiv.) der Lösung aus Beispiel 1 wurden 29,00 Gew.-Teile (66,2 mmol-equiv.) Polypropylenglykol 425 (PPG-425) sowie 0,15 Gew.-Teile DBTDL zugefügt und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur einen Tag lang gerührt. Das entstandene Azo-Ether-Polymer wurde als hellgelbe viskose Lösung mit einem Festkörpergehalt von 44,2% erhalten. Die Molekulargewichte wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt (GPC gegen Polystyrolstandards geeicht): Mn = 4000; Mw/Mn = 2,2.

Beispiel 5

45 Zu 11,615 Gew.-Teilen (9,49 mmol-equiv.) der Lösung aus Beispiel 2 wurden 50,0 Gew.-Teile (9,49 mmol-equiv.) des Umsetzungsprodukts aus 1740 Gew.-Teilen (13,0 mmol-equiv.) Dipropylen glykol mit 2020 Gew.-Teilen (12,0 mmol-equiv.) Hexamethylendiisocyanat (HMDI) sowie 0,15 Gew.-Teile DBTDL zugefügt und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur einen Tag lang gerührt. Das entstandene Azo-Urethan-Polymer wurde als hellgelbe viskose Lösung mit einem Festkörpergehalt von 60,0% erhalten. Die Molekulargewichte wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt (GPC gegen Polystyrolstandards geeicht): Mn = 15 000; Mw/Mn = 6,7.

Beispiel 6

50 55 Zu 36,29 Gew.-Teilen (13,6 mmol-equiv.) der Lösung aus Beispiel 3 wurden 46,1 Gew.-Teile (14,8 mmol-equiv.) Polyester ES 56 gelöst in MEK mit einem Festkörpergehalt von 70% (Reichhold Chemie AG, Wien) sowie 0,16 Gew.-Teile DBTDL zugefügt und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur einen Tag lang gerührt. Das entstandene Azo-Ester-Polymer wurde als hellgelbe viskose Lösung mit einem Festkörpergehalt von 48,0% erhalten. Die Molekulargewichte wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt (GPC gegen Polystyrolstandards geeicht): Mn = 9400; Mw/Mn = 3,2.

Beispiel 7

60 65 Zu 19,23 Gew.-Teilen (12,0 mmol-equiv.) der Lösung aus Beispiel 1 wurden 50,0 Gew.-Teile (12,0 mmol-equiv.) Polysiloxan PS 510 (Lösung in MEK mit einem Festkörpergehalt von 60%) zugefügt und die Reaktionsmischung

bei Raumtemperatur einen Tag lang gerührt. Das entstandene Azo-Siloxan-Polymer wurde als hellgelbe viskose Lösung mit einem Festkörpergehalt von 54,5% erhalten. Die Molekulargewichte wurden mittels Gel permeationschromatographie (GPC) bestimmt (GPC gegen Polystyrolstandards geeicht): Mn = 32 000; Mw/Mn = 2,2.

Herstellung von Block-Copolymeren

5

Beispiel 8

33,3 Gew.-Teile der Lösung des Azo-Makro-Initiators aus Beispiel 5 wurden zu einer Mischung aus Methylmethacrylat (31,5 Gew.-Teile), Ethylacrylat (45,4 Gew.-Teile), Methacrylsäure (3,1 Gew.-Teile), n-Butanol (20,0 Gew.-Teile) und Methylisobutylketon (66,7 Gew.-Teile) gegeben. Die Lösung wurde gründlich mit Stickstoff belüftet und unter Röhren 20 Stunden auf 98°C bis 103°C erwärmt. Die Umsetzung der Monomere erfolgte zu 100%. Anschließend wurde langsam unter Röhren eine Mischung aus 8,56 Gew.-Teilen Triethylamin und 400 Gew.-Teilen Wasser zugefügt. Nachdem Lösung eingetreten war wurde das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation entfernt, wobei eine wäßrige Dispersion erhalten wurde, deren Festkörpergehalt 31,3% betrug.

10.

15

Beispiel 9

36,7 Gew.-Teile der Lösung des Azo-Makro-Initiators aus Beispiel 7 wurden zu einer Mischung aus Methylmethacrylat (42,5 Gew.-Teile), Butylacrylat (35,2 Gew.-Teile), Methacrylsäure (3,1 Gew.-Teile), und MEK (133,0 Gew.-Teile) gegeben. Die Lösung wurde gründlich mit Stickstoff belüftet und unter Röhren 20 Stunden auf 80°C erwärmt. Die Umsetzung der Monomere erfolgte zu 100%. Anschließend wurde langsam unter Röhren eine Mischung aus 3,5 Gew.-Teilen 25%iger wss. Ammoniaklösung und 420 Gew.-Teilen Wasser zugefügt. Nachdem Lösung eingetreten war wurde das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation entfernt, wobei eine wäßrige Dispersion erhalten wurde, deren Festkörpergehalt 20,1% betrug.

20

25

Beispiel 10

41,7 Gew.-Teile der Lösung des Azo-Makro-Initiators aus Beispiel 6 wurden zu einer Mischung aus Methylmethacrylat (38,9 Gew.-Teile), Butylacrylat (38,0 Gew.-Teile), Methacrylsäure (3,1 Gew.-Teile), und MEK (128,0 Gew.-Teile) gegeben. Die Lösung wurde gründlich mit Stickstoff belüftet und unter Röhren 20 Stunden auf 80°C erwärmt. Die Umsetzung der Monomere erfolgte zu 100%. Anschließend wurde langsam unter Röhren eine Mischung aus 2,4 Gew.-Teilen 25%iger wss. Ammoniaklösung und 403 Gew.-Teilen Wasser zugefügt. Nachdem Lösung eingetreten war wurde das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation entfernt, wobei eine wäßrige Dispersion erhalten wurde, deren Festkörpergehalt 19,1% betrug.

30

35

Beispiel 11

Aus der Azo-Makro-Initiator-Lösung des Beispiels 4 wurde MEK destillativ im Vakuum abgezogen. 20,0 Gew.-Teile des Festkörpers dieses Azo-Makro-Initiators wurden in einer Mischung aus 41,0 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 37,5 Gew.-Teilen Butylacrylat und 1,5 Gew.-Teilen Methacrylsäure gelöst und die Lösung gründlich mit Stickstoff belüftet. Sie wurde anschließend in einer ebenfalls gut mit Stickstoff belüfteten Emulgatorlösung, zusammengesetzt aus NP 307 (Henkel AG): 5,7 Gew.-Teile (Festkörpergehalt 70%); AES 42 (Henkel AG): 11,4 Gew.-Teile (Festkörpergehalt 35%); Wasser: 183 Gew.-Teile, unter starkem Röhren emulgiert. Die so erhaltene Präemulsion wurde dann 7 Stunden unter Röhren auf 82°C erhitzt. Der Festkörpergehalt der so erhaltenen Emulsion betrug 30,2%; der Monomerenumsumsatz lag bei 75%.

40

45

Beispiel 12

Aus der Azo-Makro-Initiator-Lösung des Beispiels 6 wurden MEK und 1,4-Dioxan destillativ im Vakuum abgezogen. 30,0 Gew.-Teile des Festkörpers dieses Azo-Makro-Initiators wurden in einer Mischung aus 70,0 Gew.-Teilen Styrol 50 Gew.-Teilen Toluol gelöst und die Lösung gründlich mit Stickstoff belüftet. Sie wurde anschließend in einer ebenfalls gut mit Stickstoff belüfteten Emulgatorlösung, zusammengesetzt aus NP 407: 5,7 Gew.-Teile (Festkörpergehalt 70%); AES 21: 13,3 Gew.-Teile (Festkörpergehalt 30%); Wasser: 189 Gew.-Teile, unter starkem Röhren emulgiert. Die so erhaltene Präemulsion wurde dann 6 Stunden unter Röhren auf 84°C erhitzt. Der Festkörpergehalt der so erhaltenen Emulsion betrug 22,4%; der Monomerenumsumsatz lag bei 57%.

50

55

Beispiel 13

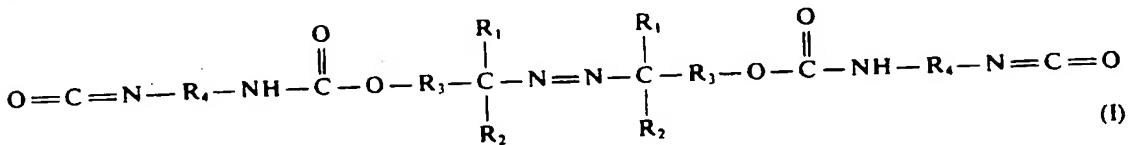
60

Aus der Azo-Makro-Initiator-Lösung des Beispiels 6 wurden MEK und 1,4-Dioxan destillativ im Vakuum abgezogen. 30,0 Gew.-Teile des Festkörpers dieses Azo-Makro-Initiators wurden in einer Mischung aus 70,0 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 50 Gew.-Teilen Toluol gelöst und die Lösung gründlich mit Stickstoff belüftet. Sie wurde anschließend in einer ebenfalls gut mit Stickstoff belüfteten Emulgatorlösung, zusammengesetzt aus NP 407: 5,7 Gew.-Teile (Festkörpergehalt 70%); AES 21: 13,3 Gew.-Teile (Festkörpergehalt 30%); Wasser: 189 Gew.-Teile, unter starkem Röhren emulgiert. Die so erhaltene Präemulsion wurde dann 7 Stunden unter Röhren auf 85°C erhitzt. Der Festkörpergehalt der so erhaltenen Emulsion betrug 29,3%; der Monomerenumsumsatz lag bei 91%.

65

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Azo-Makro-Initiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß ein Azoinitiator, gemäß Formel I



wobei

$\text{R}_1 = \text{CH}_3$

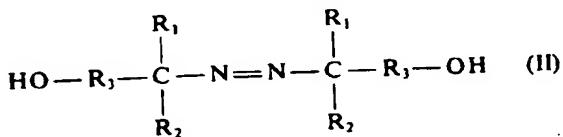
$\text{R}_2 = \text{CN}; -\text{CH}_3$

$\text{R}_3 = \text{CONHCH}_2\text{CH}_2; -(\text{CH}_2)_1-2-; -\text{CONHC(RR')CH}_2-$ mit $\text{R}, \text{R}' = -\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$ und
 R_4 lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Reste mit
2–100 Kohlenstoffatomen,

bedeuten,

mit Präpolymeren mit isocyanatreaktiven Endgruppen gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von aliphatischen Diaminen oder Hydrazin als Kettenverlängerer in einem geeigneten Lösungsmittel und in geeigneten stöchiometrischen Verhältnissen zueinander bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C , vorteilhaft zwischen 20°C und 50°C , gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von 0,05 bis 2 Gew.-% eines geeigneten Katalysators oder Katalysatorgemisches, zu einem Azo-Makro-Initiator mit mindestens einer Polymerisationsinitiatoren-Azogruppe umgesetzt wird und das Molekulargewicht zwischen 1500 und 60 000 g/mol, vorzugsweise aber zwischen 2000 und 45 000 g/mol liegt.

2. Verfahren zur Herstellung aktiver Azoinitiatoren der allgemeinen Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß ein OH-funktioneller Azoinitiator der allgemeinen Formel II



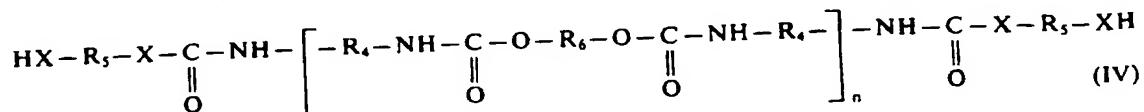
wobei R_1, R_2 und R_3 die gleichen Bedeutungen wie in Formel I haben in einem gegenüber Isocyanatgruppen inaktiven Lösungsmittel mit Siedetemperaturen zwischen 35°C und 100°C zu der Lösung eines Diisocyanates der allgemeinen Formel III



wobei R_4 dieselbe Bedeutung wie in Formel I hat
gegebenenfalls unter Verwendung von zugegeben wird und im Temperaturbereich von 20°C bis 40°C , so 0,05–1,0 Gewichts-% eines für die Urethanbildung üblichen Katalysators oder Katalysatorgemisches so lange gerührt wird, bis die nach DIN 53 185 bestimmte Isocyanatzahl auf die Hälfte des Ausgangswertes zurückgegangen ist.

3. Verwendung reaktiver Azoinitiatoren nach Formel I zur Herstellung von Makro-Azo-Initiatoren nach Anspruch 1 und 4 bis 9.

4. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Azo-Makro-Initiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß ein reaktiver Azoinitiator gemäß Formel I in einem geeigneten Lösungsmittel mit der Lösung eines terminale reaktiv Gruppen aufweisenden Polyurethan-Präpolymer mit mittleren Molekulargewichten zwischen 400 und 20 000 g/mol und einer Struktur gemäß der allgemeinen Formel IV



wobei

R_4 der Bedeutung im Anspruch 1 entspricht und R_5 und R_6 lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Reste mit 2–100 Kohlenstoffatomen, entweder allein oder in ihren Gemischen, die Säure- oder Aminogruppen enthalten können, darstellen und

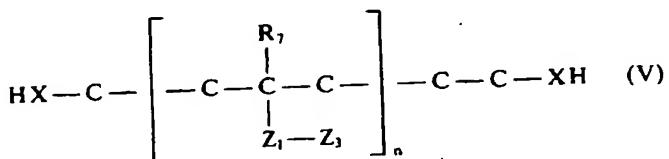
HX eine isocyanatreaktive $-\text{OH}, -\text{SH}, -\text{NH}_2, -\text{NHR}, -\text{COOH}$ Gruppe und n die Wiederholungseinheit bedeutet,
in geeigneten stöchiometrischen Verhältnissen zueinander bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C .

vorteilhaft zwischen 20°C und 50°C, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von 0,05 bis 2 Gew.-% eines geeigneten Katalysators oder Katalysatorgemisches, zu einem Azo-Makro-Initiator mit mindestens einer polymerisationsinitierenden Azogruppe umgesetzt wird und das Molekulargewicht zwischen 1500 und 60 000 g/mol, vorzugsweise aber zwischen 2000 und 45 000 g/mol liegt.

5. Verfahren zur Herstellung von Polyacrylat-Azo-Makro-Initiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß ein reaktiver Azoinitiator, gemäß Formel I in einem geeigneten Lösungsmittel mit der Lösung eines terminale isocyanatreaktive Gruppen aufweisenden Polyacrylat-Präpolymer mit mittleren Molekulargewichten zwischen 400 und 20 000 g/mol und einer Struktur gemäß der allgemeinen Formel V

5

10



15

wobei R₁ — H, —CH₃, —SO₃⁻, —COO⁻, Epoxygruppen oder —COOR mit R = 1—18 C-Atomen, Cl, F und Z₁ Estergruppierungen mit 1—18 C-Atomen im Alkoholrest

20

Z₂ Phenyl- oder Tolylgruppen

25

Z₃ Nitrit-, Cl-, F-Gruppen darstellen, die für sich allein oder im Gemisch vorhanden sein können und HX eine isocyanatreaktive —OH, —SH, —NH₂, —NHR, —COOH Gruppe und

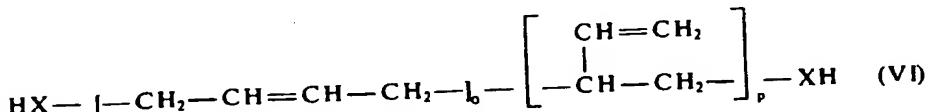
n die Wiederholungseinheit bedeutet,

in geeigneten stöchiometrischen Verhältnissen zueinander bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C, vorteilhaft zwischen 20°C und 50°C, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von 0,05 bis 2 Gew.-% eines geeigneten Katalysators oder Katalysatorgemisches, zu einem Azo-Makro-Initiator mit mindestens einer polymerisationsinitierenden Azogruppe umgesetzt wird und das Molekulargewicht zwischen 1500 und 60 000 g/mol, vorzugsweise aber zwischen 2000 und 45 000 g/mol liegt.

6. Verfahren zur Herstellung von Polybutadien-Azo-Makro-Initiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß ein reaktiver Azoinitiator, gemäß Formel I in einem geeigneten Lösungsmittel mit der Lösung eines terminale isocyanatreaktive Gruppen aufweisenden Polybutadien-Präpolymer mit mittleren Molekulargewichten zwischen 400 und 20 000 g/mol und einer Struktur gemäß der allgemeinen Formel VI

30

35



40

wobei der Gehalt an 1,2 Vinyl-Gruppen (o) 10—50 und der Anteil an Buten-1,4-Gruppen (p) 90—50 Gewichts-% betragen kann, und

45

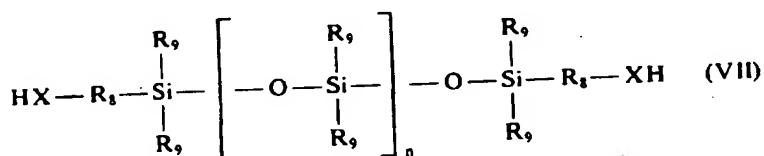
HX eine isocyanatreaktive —OH, —SH, —NH₂, —NHR, —COOH Gruppe bedeutet,

in geeigneten stöchiometrischen Verhältnissen zueinander bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C, vorteilhaft zwischen 20°C und 50°C, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von 0,05 bis 2 Gew.-% eines geeigneten Katalysators oder Katalysatorgemisches, zu einem Azo-Makro-Initiator mit mindestens einer polymerisationsinitierenden Azogruppe umgesetzt wird und das Molekulargewicht zwischen 1500 und 60 000 g/mol, vorzugsweise aber zwischen 2000 und 45 000 g/mol liegt.

7. Verfahren zur Herstellung von Silikon-Azo-Makro-Initiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß ein reaktiver Azoinitiator, gemäß Formel I in einem geeigneten Lösungsmittel mit der Lösung eines terminale isocyanatreaktive Gruppen aufweisenden Silikon-Präpolymer mit mittleren Molekulargewichten zwischen 400 und 20 000 g/mol und einer Struktur gemäß der allgemeinen Formel VII

50

55



60

wobei R₈ eine Alkyl-, eine Polyethylen- oder Polypropylenoxidkette mit 2—100 Kohlenstoffatomen

65

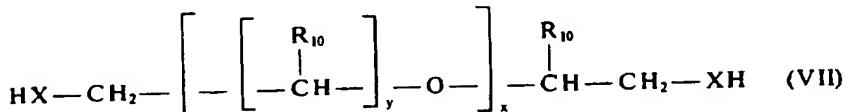
R₉ eine H-, CH₃, C₂H₅ oder Phenylgruppe und

HX eine isocyanatreaktive —OH, —SH, —NH₂, —NHR, —COOH Gruppe

bedeutet,
in geeigneten stöchiometrischen Verhältnissen zueinander bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C,

vorteilhaft zwischen 20°C und 50°C, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von 0,05 bis 2 Gew.-% eines geeigneten Katalysators oder Katalysatorgemisches, zu einem Azo-Makro-Initiator mit mindestens einer polymerisationsinitierenden Azogruppe umgesetzt wird und das Molekulargewicht zwischen 1500 und 60 000 g/mol, vorzugsweise aber zwischen 2000 und 45 000 g/mol liegt.

5 8. Verfahren zur Herstellung von Polyether-Azo-Makro-Initiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß ein reaktiver Azoinitiator, gemäß Formel I in einem geeigneten Lösungsmittel mit der Lösung eines terminale isocyanatreaktive Gruppen aufweisenden Polyether-Präpolymer mit mittleren Molekulargewichten zwischen 400 und 20 000 g/mol und einer Struktur gemäß der allgemeinen Formel VIII



15 wobei

R_{10} H-, CH_3 , eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 2-18 C-Atomen in der Kette

y eine gerade Zahl zwischen 2 und 4 und

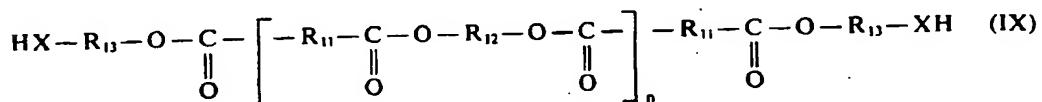
x eine gerade Zahl zwischen 2 und 1000 und

20 HX eine isocyanatreaktive $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{COOH}$ Gruppe

bedeutet,

in geeigneten stöchiometrischen Verhältnissen zueinander bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C, vorteilhaft zwischen 20°C und 50°C, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von 0,05 bis 2 Gew.-% eines geeigneten Katalysators oder Katalysatorgemisches, zu einem Azo-Makro-Initiator mit mindestens einer polymerisationsinitierenden Azogruppe umgesetzt wird und das Molekulargewicht zwischen 1500 und 60 000 g/mol, vorzugsweise aber zwischen 2000 und 45 000 g/mol liegt.

25 9. Verfahren zur Herstellung von Polyester-Azo-Makro-Initiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß ein reaktiver Azoinitiator, gemäß Formel I in einem geeigneten Lösungsmittel mit der Lösung eines terminale isocyanatreaktive Gruppen aufweisenden Polyester-Präpolymer mit mittleren Molekulargewichten zwischen 400 und 20 000 g/mol und einer Struktur gemäß der allgemeinen Formel IX



35 wobei

$\text{R}_{11}-(\text{CH}_2)_2-10-$; $-(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_{1-5}-$, $\text{CH}=\text{CR}-$ mit R = H, Alkyl-, ortho-, meta-, para-substituierte Phenylgruppen und

40 R_{12} und R_{13} lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Reste mit 2-100 Kohlenstoffatomen, entweder allein oder in ihren Gemischen, darstellen und

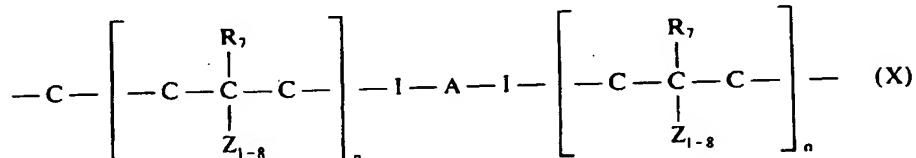
HX eine isocyanatreaktive $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{COOH}$ Gruppe und

n die Wiederholungseinheit

45 bedeutet,

in geeigneten stöchiometrischen Verhältnissen zueinander bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C, vorteilhaft zwischen 20°C und 50°C, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von 0,05 bis 2 Gew.-% eines geeigneten Katalysators oder Katalysatorgemisches, zu einem Azo-Makro-Initiator mit mindestens einer polymerisationsinitierenden Azogruppe umgesetzt wird und das Molekulargewicht zwischen 1500 und 60 000 g/mol, vorzugsweise aber zwischen 2000 und 45 000 g/mol liegt.

50 10. Verfahren zur Herstellung von Block-Copolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß einer der in den Ansprüchen 1 und 4 bis 9 hergestellten Azo-Makro-Initiatoren mit einem radikalisch polymerisierbaren Monomer oder einem Gemisch mehrerer radikalisch polymerisierbarer Monomere aus den Klassen der Vinyl-, Acryl- und Methacryl-Verbindungen, im Gemisch oder mit einem geeigneten Lösungsmittel verdünnt, bei Temperaturen zwischen 50°C und 140°C zu Block-Copolymeren der allgemeinen Formel X umgesetzt wird



60 wobei

$\text{R}_7, \text{Z}_1-\text{Z}_3$ dieselben Bedeutungen wie in Anspruch 5 haben
und zusätzlich noch die Gruppen Z_4-Z_8 vorhanden sein können,

wobei

- Z₄ eine Hydroxylalkylester-Seitengruppe,
- Z₅ eine -COOH oder -Propylsulfonsäuregruppe,
- Z₆ eine primäre, sekundäre oder tertiäre Amidgruppe,
- Z₇ eine -COOR Gruppe mit 1—18 C-Atomen im Rest R,
- Z₈ eine Glycidylgruppe und
n die Wiederholungseinheit

bedeuten,

I für die, bei der Zersetzung der Azoinitiatorgruppen der Verbindungen gemäß Formel I verbliebenen Molekülbausteine steht und A eines der Präpolymere nach Anspruch 1 und 4 bis 9 bedeutet, wobei sich das Verhältnis von Azo-Makro-Initiator zu radikalisch polymerisiertem Vinylpolymer von 2 : 98 bis 95 : 5 Gewichtsteilen erstreckt.

5

10

11. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Block-Copolymer-Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung eines Block-Copolymers der Formel X mit Säuregruppen, hergestellt gemäß Anspruch 10, mit einem flüchtigen primären, sekundären oder tertiären Amin neutralisiert wird, wobei die Anzahl der Gruppen Z₅ so groß sein muß, daß das Block-Copolymer eine Säurezahl zwischen 5 und 200, vorzugsweise zwischen 10 und 150 mg KOH/g Polymer aufweist und daran anschließend, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von zusätzlichen Dispergierhilfsmitteln und Emulgatoren, in Wasser dispergiert oder gelöst und gegebenenfalls das vorzugsweise mit Wasser mischbare oder ein niedrigsiedendes Azeotrop bildende Lösungsmittel durch geeignete Verfahren entfernt wird, wobei der Festkörpergehalt der wäßrigen Dispersion zwischen 10 und 80, vorzugsweise zwischen 20 und 50 Gewichts-% liegt.

15

20

12. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Block-Copolymer-Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung eines Block-Copolymers der Formel X mit Aminogruppen, hergestellt gemäß Anspruch 10, mit Mineral- oder Carbonsäuren neutralisiert wird, wobei die Anzahl der Gruppen Z₅ so groß sein muß, daß das Block-Copolymer eine Aminzahl zwischen 5 und 200, vorzugsweise zwischen 10 und 150 mg KOH/g Polymer aufweist und daran anschließend, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von zusätzlichen Dispergierhilfsmitteln und Emulgatoren, in Wasser dispergiert oder gelöst und gegebenenfalls das vorzugsweise mit Wasser mischbare oder ein niedrigsiedendes Azeotrop bildende Lösungsmittel durch geeignete Verfahren entfernt wird, wobei der Festkörpergehalt der wäßrigen Dispersion zwischen 10 und 80, vorzugsweise zwischen 20 und 50 Gewichts-% liegt.

25

30

13. Verfahren zur Herstellung wäßriger Block-Copolymer-Emulsionen, dadurch gekennzeichnet, daß einer der in den Ansprüchen 1 und 4 bis 9 hergestellten Azo-Makro-Initiatoren in der Gesamt- oder Teilmenge eines Vinylmonomeren oder eines Vinylmonomerengemisches aus mindestens zwei verschiedenen Verbindungen mit den Substituenten R₇ und einem der Substituenten Z₁—Z₈ des Anspruchs 10 unter Umständen mit Hilfe eines wasserunlöslichen Lösungsmittels, gelöst wird, wobei das Gesamtverhältnis von Azo-Makro-Initiator zu Vinylmonomer zwischen 2 : 98 und 95 : 5, vorzugsweise zwischen 5 : 95 und 50 : 50 Gewichts-% eines anionischen, kationischen oder nichtionogenen Emulgators oder eines Gemisches verschiedener Emulgatoren und mittels bekannter Dispergierhilfsmittel in Wasser emulgiert wird und diese Emulsion bei Temperaturen zwischen 65°C und 95°C unter Rühren polymerisiert wird, wobei währenddessen noch weitere Mengen eines oder mehrerer Vinylmonomeren zugetropft werden können, so daß nach vollständiger Umsetzung der Azogruppen und des Vinylmonomeren eine stabile wäßrige Emulsion eines Block-Copolymers mit einem Aufbau gemäß allgemeiner Formel X entsteht, wobei der Festkörpergehalt der Emulsion zwischen 10 und 80, vorzugsweise zwischen 20 und 50 Gewichts-% liegt.

35

40

14. Verwendung der wäßrigen Block-Copolymer-Dispersionen und Emulsionen gemäß der Ansprüche 11 bis 13 als Ausgangsstoffe für Beschichtungen.

45

15. Verwendung der wäßrigen Block-Copolymer-Dispersionen und Emulsionen gemäß der Ansprüche 11 bis 13 zur Herstellung von kaltzähnen Filmen und Folien nach an sich bekannten Gießverfahren.

50

16. Verwendung der wäßrigen Block-Copolymer-Dispersionen und Emulsionen gemäß der Ansprüche 11 bis 13 als Dispergierhilfsmittel für Farben und Lacke.

17. Verwendung der Block-Copolymere gemäß Anspruch 10 als Hilfsmittel zur Verbesserung der Vermischung und Verträglichkeit zweier oder mehrerer verschiedener Polymere.

55

18. Verwendung lösungsmittelfreier Block-Copolymerer gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von Formkörnern nach an sich bekannten Kunststoff-Formgebungsverfahren.

19. Verwendung der Block-Copolymer-Emulsionen gemäß Anspruch 13 zur Herstellung von festen, für weitere Kunststoff-Formgebungsverfahren geeignete, Kunststoffmaterialien nach an sich bekannten Emulsionsspaltverfahren.

55

20. Verwendung der wäßrigen Block-Copolymer-Dispersionen und Emulsionen gemäß der Ansprüche 11 und 13 als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Klebstoffen.

60

65

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.